

PHOTORESIST COMPOSITION

Patent Number: JP2000122289
Publication date: 2000-04-28
Inventor(s): URANO NAOYUKI; NARUSAKA MAKOTO; ONO HIROMICHI; TAKADA MAKI
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2000122289 (JP00122289)
Application Number: JP19980294291 19981015
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F7/039 ; G03F7/004
EC Classification:
Equivalents:



RECEIVED
DEC 05 2001
TC 1700

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photoresist compsn. which has good foaming property, excellent film forming property and storage stability without causing irregular coating or an uncoated region by incorporating a specified fluorine-contg. compd. into a photoresist source liquid.

SOLUTION: This compsn. contains a photoresist source liquid and a fluorine- contg. compd. expressed by the formula of $Rf-(CH_2)_aCH(CH_3)O-(A_1-O)_k-R_1$. In the formula, Rf is a 1-22C polyfluoroalkyl group or 1-22C polyfluoroalkyl group having an ether type oxygen atom between the carbon-carbon bond, a is an integer 1 to 3, A1 is a ≥ 2 C alkylene group and when k is ≥ 2 , A1 may be two or more kinds, R1 is hydrogen atom, a 1-18C hydrocarbon group, acyl group or the like, and k is an integer 1 to 100. The obtd. photoresist compsn. has good foaming property, excellent film forming property and excellent storage stability without causing irregular coating or an uncoated region.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-122289

(P2000-122289A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-294291

(22) 出願日 平成10年10月15日 (1998. 10. 15)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 占野 尚之

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 鳴坂 良

東京都千代田区有楽町1丁目12番1号 旭

硝子株式会社内

(72) 発明者 大野 裕通

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭

硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】塗布ムラがなく、消泡性が良く、塗れ残りが発生せず、成膜性に優れ、かつ、保存安定性にも優れたフォトレジスト膜を形成するフォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】フォトレジスト原液、および、 $C_8F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_3CH(CH_3)CH_2C_8F_{13}$ 等の $R^1-(CH_2)_nCH(CH_3)O-(A^1-O)_k-R^1$ で表される含フッ素化合物を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フォトレジスト原液、および、下式 1 で表される含フッ素化合物を含むことを特徴とするフォトレ*



ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^f : 炭素数 1~22 のポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数 1~22 のポリフルオロアルキル基。

a : 1~3 の整数。

A^1 : 炭素数 2 以上のアルキレン基であり、 k が 2 以上 10 の場合の A^1 は 2 種以上であってもよい。

R^1 : 水素原子、炭素数 1~18 の炭化水素基、炭素数 1~18 のアシル基、または $-CH(CH_3)(CH_2)_b - R^{f2}$ (ただし、 b は 1~3 の整数、 R^{f2} は炭素数 1~22 のポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数 1~22 のポリフルオロアルキル基。) 。

k : 1~100 の整数。

【請求項 2】 R^f が、炭素数 4~12 のペルフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数 4~12 のペルフルオロアルキル基である請求項 1 に記載のフォトレジスト組成物。 20

【請求項 3】 k が 2 以上である場合の A^1 が、エチレン基のみ、テトラエチレン基のみ、またはエチレン基とプロピレン基からなる請求項 1、2、または 3 に記載のフォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特定の含フッ素化合物を含むフォトレジスト組成物に関するものである。 30 詳しくは塗布ムラがなく、消泡性が良く、塗れ残りが発生せず、成膜性に優れ、かつ、保存安定性にも優れたフォトレジスト膜を形成するフォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路は年を追うごとに高集積化され、ダイナミックランダムアクセスメモリー (DRAM) を例にとれば、現在では、4Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されている。それに伴い集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、たとえば、1Mビット DRAM の生産には、1 μ m レベルのリソグラフィ技術が必要とされ、4M、16M の DRAM においては、それぞれ、0.8 μ m、0.5 μ m レベルのリソグラフィ技術が必要とされている。

【0003】 上記の様な極微細加工を高精度で達成するため、フォトリソグラフィ技術においては、レジスト組成物が解像度や感度といった転写特性に優れているばかりでなく、その形成された塗布膜が塗布ムラ等がなく※

*ジスト組成物。

【化 1】

※膜厚が高精度に均一であることが要求される。この均一性が充分でないと、塗布膜厚に応じて形成されたレジストパターン寸法が変化し、半導体の製造に必要なパターン精度が得られない問題が発生する。

【0004】 従来、塗布膜の膜厚の均一性を向上するのを目的として、たとえば特開昭 62-36657 号公報に記載されるフッ素系界面活性剤を添加したフォトレジスト組成物が知られている。しかし、該組成物においては、レジスト液の調製中またはレジスト液の供給段階でレジスト液中に発生した気泡が消えにくく、レジスト液を供給するラインに装着されたフィルタ部分に泡が溜まって安定した量のレジスト液のウエハへの滴下が行えなくなったり、滴下されたレジスト液中に極微細な気泡が混入して塗布ムラが発生し高精度な塗布膜が得られない等の問題があった。また、従来のレジスト液は、保存安定性が不充分である問題があった。

【0005】 一方、消泡性は、フォトレジストの生産性の面からも重要視されてきている。通常、フォトレジストはピンにノズルを通して充填されるが、泡立ちが激しいとピンからあふれてしまい充填が困難である。したがって、従来の泡立ち易い性質を有するフォトレジストの場合は、泡が立たないように充填スピードを大幅に落とさなければならない。

【0006】 さらに、ここ数年、ウエハがさらに大口径化していることに伴い、従来のレジスト組成物ではウエハ端面に濡れ残りが発生しやすいという問題も起こっている。したがって、形成される塗布膜に塗布ムラが発生せず、消泡性が良く、塗れ残りが発生しにくいフォトレジスト組成物が要望されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、塗布ムラがなく、消泡性が良く、塗れ残りが発生せず、成膜性に優れ、かつ、保存安定性にも優れたフォトレジスト組成物を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は上述のような問題点を解決するために種々検討を重ねた結果、特定の含フッ素化合物を、フォトレジスト原液中に含有させることにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 すなわち、本発明は、フォトレジスト原液、および、下式 1 で表される含フッ素化合物を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物を提供する。

【0010】

【化 2】



【0011】ただし、式中の記号は以下の意味を示す。

R^{r1} ：炭素数1～22のポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～22のポリフルオロアルキル基。

a ：1～3の整数。

A^1 ：炭素数2以上のアルキレン基であり、 k が2以上の場合の A^1 は2種以上であってもよい。

R^1 ：水素原子、炭素数1～18の炭化水素基、炭素数1～18のアシル基、または $-CH(CH_3)(CH_2)_b-R^{r2}$ （ただし、 b は1～3の整数、 R^{r2} は炭素数1～22のポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～22のポリフルオロアルキル基。）。 k ：1～100の整数。

【0012】

【発明の実施の形態】以下において式1で表される含フッ素化合物を「特定の含フッ素化合物」という。本発明のフォトレジスト組成物は、フォトレジスト原液中に、特定の含フッ素化合物を含む。フォトレジスト原液としては、特に限定されず、ポジ型、ネガ型のいずれのフォトレジスト原液であっても採用できる。フォトレジスト原液としては、光感受性化合物、樹脂、および有機溶剤を必須成分とするものが好ましく、特に以下のフォトレジスト原液（PR-1）、フォトレジスト原液（PR-2）、またはフォトレジスト原液（PR-3）が好ましい。

【0013】フォトレジスト原液（PR-1）：キノンジアジド系感光性化合物およびアルカリ可溶性樹脂を有機溶媒に溶解してなるフォトレジスト原液。フォトレジスト原液（PR-2）：光酸発生剤、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を有機溶媒に溶解してなるフォトレジスト原液。フォトレジスト原液（PR-3）：光酸発生剤、アルカリ可溶性樹脂および必要に応じて溶解抑制剤を有機溶媒に溶解してなるフォトレジスト原液。

【0014】以下、PR-1～PR-3について説明する。

【PR-1について】PR-1におけるアルカリ可溶性樹脂としては、従来より公知の種々のアルカリ可溶性樹脂が使用できる。具体的には、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられ、好ましくはノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体が挙げられ、とりわけノボラック樹脂が好ましい。

【0015】ノボラック樹脂としては、フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、3-エチルフェノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール等のアルキルフェノール類、2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシまたはアリールオキシフェノール類、 α -ナフトール、 β -ナフトール、3-メチル-

α -ナフトール等のナフトール類や、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシ-5-メチルベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等のポリヒドロキシベンゼン類等のヒドロキシ芳香族化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類、ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、アセトン等のアルキルケトン類等のカルボニル化合物とを、たとえば塩酸、硫酸、しょう酸等を触媒として、混合加熱し重縮合させ製造された樹脂が好ましい。これらのうち、ヒドロキシ芳香族化合物として、アルキルフェノール類の1種以上を用いて、これとカルボニル化合物の重縮合で得られるノボラック樹脂が好ましい。

【0016】さらに好ましく用いられるノボラック樹脂は、 m -クレゾール、 p -クレゾール、2,5-キシレノールおよび3,5-キシレノールのうちの1種以上と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒドのいずれか1種以上とを、塩酸、しょう酸等を触媒として、混合加熱し重縮合して製造されたものが挙げられる。

【0017】特に好ましくは、 m -クレゾール、 p -クレゾールおよび2,5-キシレノールを、ホルムアルデヒド単独またはホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドもしくはパラアルデヒドとを塩酸、しょう酸等を触媒として、混合加熱し重縮合して製造されたものが挙げられ、これらとの組み合わせにおいて特に解像力の向上が顕著である。上述のノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に分子量という）としては、30000以下が好ましく、特に好ましくは20000以下であり、一方、2500以上が好ましく、特に好ましくは3000以上である。分子量が低すぎるとフォトレジスト組成物の耐熱性の劣化が著しく、また高すぎると感度の劣化が著しくなる傾向があるので、集積回路の安定製造には好ましくない場合がある。

【0018】ポリヒドロキシスチレンまたはその誘導体としては、4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン誘導体を公知の方法に準じて重合させ製造することができる。なお、上述のアルカリ可溶性樹脂は、必要に応じ、さらに、水素等により還元し短波長領域の吸光を低くしたものをを用いてもよい。また、上述のアルカリ可溶性樹脂を製造するための原料である芳香族化合物モノマーは、要求性能に悪影響を与えない限りハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基を有していてもよい。

【0019】PR-1におけるキノンジアジド系感光性化合物としては、オルトキノンジアジド基を含む化合物が挙げられる。オルトキノンジアジド基を含む化合物と

しては、オルトキノンジアジド基をその構造中に含む種々の化合物を含むうるが、具体的には1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステルまたはアミド等が好適である。さらに具体的にはグリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシアシル化合物、前記アルカリ可溶性樹脂の記載において例示したヒドロキシ芳香族化合物とカルボニル化合物の重縮合物であるノボラック樹脂、ビスフェノールA、没食子酸エステル、ケルセチン、モリン、ポリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物の1, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルまたはそれらのアミド等が用いられる。

【0020】なお、ポリヒドロキシベンゾフェノンとしては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のトリ〜ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。また、1, 2-キノンジアジド基を含む化合物としては、たとえば特開平2-269351や特開平3-48249に記載されるフェノール性水酸基を持った化合物のナフトキノンジアジドスルホン酸エステルも好ましく用いることができる。

【0021】これらの1, 2-キノンジアジド基を含む化合物は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、分子量が600〜2200程度のノボラック樹脂またはポリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが好ましく用いられる。特に好ましく用いられる

1, 2-キノンジアジド化合物としては、m-クレゾールとホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドのいずれか単独または両方とを重縮合して製造されたノボラック樹脂や、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。これらの感光性化合物の水酸基のエステル化による置換率の好適な範囲は感光性化合物の種類により様々であるが、上記ノボラック樹脂のエステル化物については25〜70%が好ましく、ポリヒドロキシベンゾフェノンのエステル化物については50〜95%が好ましい。この置換率が低すぎると、フォトレジスト組成物の解像力が劣化する傾向があり、また高すぎると、感度の低下が著しくなる傾向がある。

【0022】[PR-2について] PR-2におけるアルカリ可溶性樹脂としては、フォトレジスト組成物(P

R-1)において例示したものと同様のものが挙げられ、ポリヒドロキシルスチレンまたはその誘導体が好ましく、ポリヒドロキシルスチレン誘導体としては、ヒドロキシルスチレンと、これ以外の他のモノマー類を共重合成分として含有する共重合ポリマーが挙げられる。

【0023】共重合成分である他のモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、クロトン酸、クロトン酸エチル、桂皮酸、桂皮酸エチル等のアクリル酸誘導体、スチレン、スチルベン、ビニルシクロヘキサン等のスチレン誘導体、マレイン酸、マレイン酸ジメチル、メチルマレイン酸、メチルマレイン酸ジメチル等のマレイン酸誘導体、メチルビニルケトン等のビニルケトン類、メチルビニルエーテル等のビニルエーテル類が挙げられる。ポリヒドロキシルスチレンおよびその誘導体の分子量は、通常1000〜20000程度、好ましくは2000〜10000程度である。

【0024】PR-2における光酸発生剤としては、ポリハロゲン化炭化水素基を含む化合物、具体的にはヘキサクロロエタン、ヘキサクロロアセトン、1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサノン、四臭化炭素、ヨードフォルム、1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、1, 2, 3, 4-テトラブロモブタン等のポリハロゲン化炭化水素基を含む炭化水素類が挙げられる。また、これらのポリハロゲン化炭化水素基は、たとえば、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ビス(トリプロモメチル)ベンゼン、トリプロモメチルフェニルスルホン等のように、トリアジン、ベンゼン等の置換基として、またはスルホン化合物の構成基として含有されていてもよい。また、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムクロライド等のジアリルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムブロマイド、ニトロベンジルトシレート等のトリアリール、スルホニウム塩等のオニウム塩をポリハロゲン化炭化水素基を持つ化合物として用いることもできる。

【0025】PR-2における架橋剤としては、たとえばヘキサメトキシメチル化メラミン等のアルコキシメチル化メラミン、N, N, N', N'-テトラヒドロキシメチルサクシナミド等のアルコキシメチル化サクシナミド、N, N'-ジメトキシメチル尿素、テトラメトキシメチル尿素等のアルコキシメチル化尿素、2, 4, 6-トリヒドロキシメチル化フェノール等の、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、またはエトキシメチル基等の架橋性基を1分子中に2個以上含有する化合物等が挙げられる。

【0026】[PR-3について] PR-3におけるアルカリ可溶性樹脂としては、フォトレジスト組成物(P R-1)および(PR-2)において例示したと同様の

10

20

30

40

50

ものが挙げられるが、かかるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性を与える官能基の一部が α -ブトキシカルボニル基、 α -アミルオキシカルボニル基、 α -ブチル基、 α -アミン基、 α -ヘキシル基、アリル基、等の酸に対して不安定な基で置換されているもよい。

【0027】PR-3における光酸発生剤としては、上記フォトレジスト組成物（PR-2）において例示したものと同様のものが挙げられる。また、溶解抑制剤としては、ビスフェノール-A、ビスフェノール-S、ピフェノール、カテコール、フロログリシノール、ピロガロール等のフェノール化合物の水酸基を α -ブトキシカルボニル基等で保護したものが挙げられる。

【0028】フォトレジスト原液（PR-1～3）中に含まれる有機溶媒としては、たとえば乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル等のグリコール酸エステル誘導体類、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル誘導体類、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等のケトンエステル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシカルボン酸エステル類、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン誘導体類、ジアセトンアルコールメチルエーテル等のケトンエーテル誘導体類、アセトール、ジアセトンアルコール等のケトンアルコール誘導体類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド誘導体類、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル誘導体類等が挙げられる。また、必要に応じてキシレン、酢酸ブチル等を添加した混合溶媒を用いることもできる。

【0029】これらのうち、保存安定性、膜の均一性、安全性、取扱いの容易さ等を勘案すると3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸メチルまたは乳酸エチルを主成分として含む混合溶媒が好ましく用いられ、特に好ましくは3-メトキシプロピオン酸メチルまたは乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたは酢酸ブチルとの混合溶媒が用いられる。

【0030】フォトレジスト原液（PR-1）におけるアルカリ可溶性樹脂の濃度は、通常1～40重量%程度である。また、キノンジアジド系感光性化合物の濃度は、通常1～30重量%程度である。また、フォトレジスト原液中の固型分に対するキノンジアジド系感光性化合物の割合は、通常20～60重量%程度である。

【0031】フォトレジスト原液（PR-2）および（PR-3）におけるアルカリ可溶性樹脂の濃度は、通常10～40重量%程度であり、光酸発生剤の濃度は通常0.1～10重量%程度であり、さらに、フォトレジスト組成物中の固型分に対する光酸発生剤の割合は、通常1～10重量%程度である。また、架橋剤の含有量は、アルカリ可溶性樹脂に対し0.01～0.5重量倍

程度であり、溶解抑制剤を含有する場合、その含有量は、アルカリ可溶性樹脂に対し0.1～1重量倍程度である。さらに、本発明のホトレジスト原液中には基板よりの乱反射光の影響を少なくするために吸光性材料を、また、感度向上のための増感剤等をさらに添加することもできる。

【0032】本発明の最大の特徴は、フォトレジスト組成物中に特定の含フッ素化合物を含ませることにある。これにより、優れた消泡性、塗布ムラ防止性、塗れ残り発生を防止し、組成物の保存安定性を向上させる等の優れた効果が発揮される。

【0033】以下、特定の含フッ素化合物について説明する。本明細書においては、ポリフルオロアルキル基を R^f 基とも記載する。 R^f 基は、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。 R^f 基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。また、 R^f 基は、直鎖状または分岐状の基が好ましく、特に直鎖状の基が好ましい。分岐状の基である場合には、分岐部分が R^f 基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1～4程度の短鎖であるのが好ましい。

【0034】 R^f 基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。 R^f 基の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2H$ 、 $-CFH_2$ 、 $-CF_2Cl$ 等が挙げられ、 $-CF_2CF_3$ が好ましい。また、 R^f 基の結合末端の炭素原子には1個以上のフッ素原子が結合しているのが好ましい。

【0035】 R^f 基中のフッ素原子の数は、 $[(R^f \text{ 基中のフッ素原子数}) / (R^f \text{ 基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。さらに R^f 基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基であるペルフルオロアルキル基、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。

【0036】ペルフルオロアルキル基の炭素数は、1～22が好ましく、特に4～12が好ましい。炭素数が4未満の場合には、性能が不十分になるおそれがあり、12超の場合には、取扱いが困難になるおそれがあるからである。

【0037】 R^f 基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

$C_4F_9 - [F(CF_2)_4 - , (CF_3)_2CFCF_2 - , (CF_3)_3C - , \text{および} CF_3CF_2(CF_3)CF - \text{等の構造異性の基を含む}]$ 、 $C_6F_{11} -$ [たとえば $F(CF_2)_5 -$]、 $C_8F_{13} -$ [たとえば $F(CF_2)_6 -$]、 $C_7F_{15} -$ [たとえば $F(CF_2)_7 -$]、 $C_8F_{17} -$ [たとえば $F(CF_2)_8 -$]、 $C_9F_{19} -$ [たとえば $F(CF_2)_9 -$]、 $C_{10}F_{21} -$

〔たとえば $F(CF_2)_{10}-$ 〕、 $C_{12}F_{26}-$ 〔たとえば $F(CF_2)_{12}-$ 〕、 $C_{14}F_{28}-$ 〔たとえば $F(CF_2)_{14}-$ 〕、 $C_{16}F_{32}-$ 〔たとえば $F(CF_2)_{16}-$ 〕、 $CClF_2(CF_2)_s-$ （ここで、 s は1～21の整数）、 $CF_2H(CF_2)_t-$ （ここで、 t は1～21の整数）、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_y-$ （ここで、 y は1～19の整数）等。

【0038】また、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された R^f 基としては、以下の基が挙げられる。

$CF_3(CF_2)_4OCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_rCF(CF_3)CF_2CF_2-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_zCF(CF_3)-$ 、 $F[CF(CF_3)CF_2O]_uCF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2O)_vCF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2CF_2O)_wCF_2CF_2-$ 、（ r 、 z は1～10の整数、 u は2～6の整数、 v は1～11の整数、 w は1～11の整数）等。

【0039】特定の含フッ素化合物における R^{f1} は、炭素数1～22のポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～22のポリフルオロアルキル基を示す。 R^{f1} は、炭素数1～22のペルフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～22のペルフルオロアルキル基が好ましく、特に炭素数4～12のペルフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数4～12のペルフルオロアルキル基が好ましい。さらに、 R^{f1} は、炭素数4～12のペルフルオロアルキル基が好ましい。

【0040】 a は1～3の整数であり、2または3が好ましい。 A^1 は炭素数2以上のアルキレン基であり、 k が2以上の場合の A^1 は2種以上であってもよい。 A^1 は、炭素数2、3、または4のアルキレン基が好ましく、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、またはテトラメチレン基が好ましい。 k が2以上の場合の A^1 は1種または2種からなるのが好ましく、特にエチレン基のみからなる、またはエチレン基とプロピレン基からなるのが好ましい。 A^1 が2種以上存在する場合であって（ A^1-O ）部分が3以上存在する場合は、各（ A^1-O ）部分はブロック状に連なっている、ランダム状に連なっている、または、

【0041】 k は2～100であるのが好ましく、特に3～50が好ましい。また、特定の含フッ素化合物は k の値の異なる2種以上の化合物からなるのが好ましい。 k が2種以上である場合、特定の含フッ素化合物の k は、 k の平均値を k_a とした場合、1～3 k_a の範囲に分布しているの性能および安定性の点で好ましい。

【0042】 R^1 は、水素原子、炭素数1～18の炭化水素基、炭素数1～18のアシル基、または $-CH(C$

$H_3)(CH_2)_b-R^{f2}$ （ただし、 b は1～3の整数、 R^{f2} は炭素数1～22のポリフルオロアルキル基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された炭素数1～22のポリフルオロアルキル基を示す。）を示す。

【0043】 R^1 が炭素数1～18の炭化水素基である場合には、炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基がより好ましく、 CH_3- 、 CH_3CH_2- 、直鎖状または分岐状の C_3H_7- 、直鎖状または分岐状の C_4H_9- 、または直鎖状または分岐状の $C_6H_{11}-$ が挙げられる。また、 R^1 が炭素数1～18のアシル基である場合、該アシル基としては、炭素数1～10のアシル基が好ましく、特に炭素数1～6のアシル基が好ましい。アシル基である場合の特定の含フッ素化合物は、分子末端にエステル結合を含む構造であり、該構造の場合には起泡性が抑制される。

【0044】さらに、該アシル基を $R^{f1}CO-$ で表す場合、 R^{f1} 部分が、炭素数1～17のアルキル基またはアルケニル基である場合が好ましい。

アシル基（ $R^{f1}CO-$ ）の具体例としては、 CH_3CO- 、 CH_3CH_2CO- 、 $CH_3(CH_2)_2CO-$ 、 $CH_3(CH_2)_3CH(CH_2CH_3)CO-$ 、 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO-$ 、または $CH_3(CH_2)_{16}CO-$ 等の基が挙げられる。

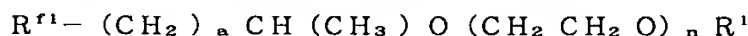
【0045】 R^1 が $-CH(CH_3)(CH_2)_b-R^{f2}$ である場合、 b は2または3であるのが好ましく、 a と同一値であるのが好ましい。また、 R^{f2} は炭素数1～22のポリフルオロアルキル基であり、 R^{f1} と同様の基が好ましい。式1中に R^{f1} および R^{f2} が存在する場合、これらは同一であっても異なってもよいが、同一であるのが好ましい。これらのうち、 R^1 としては、水素原子、メチル基、または $-CH(CH_3)(CH_2)_b-R^{f2}$ が好ましい。

【0046】特定の含フッ素化合物は、 R^f 基と（ A^1-O ）との間に、 $-(CH_2)_aCH(CH_3)O-$ なる基を必須とする。また、場合によっては $-OCH(CH_3)(CH_2)_b-$ なる基を必須とする。該基は、フォトレジスト組成物の泡立ちや空気の巻き込みを防ぎ、かつ化合物の化学的安定性にも寄与する重要な基である。また、本発明の特定の含フッ素化合物は、末端の構造として、 $-COOH$ 等の酸性基やカチオン性基等を有しない化合物であることから、フォトレジスト原液に含まれる成分に作用して沈殿を生成させない優れた化合物である。

【0047】本発明における特定の含フッ素化合物（式1）としては、式（1A）または下式（1B）で表される化合物が好ましい。なお、式（1B）におけるオキシエチレン基とオキシプロピレン基の連なり方は、ブロックであってもランダムであってもよい。連なり方がブロックである場合には、 $R^{f1}-(CH_2)_aCH(CH$

3) O-にポリオキシプロピレン基が連結し、該ポリオキシプロピレン基にポリオキシエチレン基が連結する場合が好ましい。ただし、式(1A)、(1B)におけるR^f、R¹は、式1における意味と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。

【0048】式(1A)におけるmは1~100の整数を示し、1~50が好ましく、特に3~30が好ましい。式(1B)におけるnは1~100の整数、pは0*



【0050】特定の含フッ素化合物(式1)の具体例としては、下記化合物が挙げられるがこれらに限定されない。ただし、下記式において、パーフルオロアルキル基に該当する部分は直鎖状であっても分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。また、2種以上のオキシアルキレン部分が存在する場合には、それらの連なり方はブロックであってもランダムであってもよい。なお、(C₃H₆O)部分は、オキシプロピレン基であることを示し、[CH(CH₃)CH₂O]または[CH₂CH(CH₃)O]であることを示す。

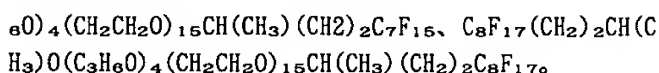
【0051】

【化 4】 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_8H$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_5(C_2H_4CH_2O)_{10}H$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_5(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_5(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_4(CH_2CH_2O)_{15}H$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_4(CH_2CH_2O)_{15}H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_4(CH_2CH_2O)_{15}H$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_8H$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_5H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_{20}H$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5CH_3$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_8C_2H_5$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5COCH_3$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5COCH_3$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_{10}COCH_3$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5CH(CH_3)(CH_2)_2C_6F_{13}$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_8CH(CH_3)(CH_2)_2C_6F_{13}$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5CH(CH_3)(CH_2)_2C_7F_{15}$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5CH(CH_3)(CH_2)_2C_8F_{17}$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_{10}CH(CH_3)(CH_2)_2C_8F_{17}$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_5(CH_2CH_2O)_{10}CH(CH_3)(CH_2)_2C_6F_{13}$ 、 $C_6F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_5(CH_2CH_2O)_{10}CH(CH_3)(CH_2)_2C_6F_{15}$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_5(CH_2CH_2O)_{10}CH(CH_3)(CH_2)_2C_8F_{17}$ 、 $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_4(CH_2CH_2O)_{15}CH(CH_3)(CH_2)_2C_6F_{13}$ 、 $C_7F_{15}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_4(CH_2CH_2O)_{15}CH(CH_3)(CH_2)_2C_7F_{15}$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2CH(CH_3)O(C_3H_6O)_4(CH_2CH_2O)_{15}CH(CH_3)(CH_2)_2C_8F_{17}$ 。

*~100の整数を示し、 $1 \leq n+p \leq 100$ である。さらに、 n は1~30の整数が好ましく、 p は0~20の整数が好ましく、 $1 \leq n+p \leq 30$ であるのが好ましい。さらに、 $0.2 \leq n/(n+p) \leq 1$ が好ましく、 $0.5 \leq n/(n+p) \leq 1$ がより好ましく、 $0.7 \leq n/(n+p) \leq 1$ が特に好ましい。

【0049】

【化3】



【0052】特定の含フッ素化合物は2種以上使用してもよい。2種以上である場合には、k値の異なる特定の含フッ素化合物を2種以上、および／または、R¹基の炭素数の異なる特定の含フッ素化合物を2種以上使用するのが好ましい。特定の含フッ素化合物の使用量は、その構造やフォトレジスト組成物の種類に応じ適宜選定されるが、フォトレジスト組成物に対して下限としては10ppmが好ましく、特に好ましくは20ppmであり、50ppmがさらに好ましく、上限としては2000ppmが好ましく、特に好ましくは1000ppmである。添加量が多すぎると好ましい低起泡性が発現しないおそれがあり、少なすぎると塗布ムラが発生するおそれがある。

【0053】本発明のフォトレジスト組成物中には、必要に応じて上記以外の成分（以下、他の成分と記載する。）が含まれていてもよい。他の成分としては、上記以外のフッ素系界面活性剤、非フッ素系界面活性剤等が挙げられる。該フッ素系界面活性剤または非フッ素系界面活性剤としては、非イオン性、アニオン性およびカチオン性から選ばれる少なくとも1種の極性基を有する界面活性剤が採用できる。またジメチルポリシロキサン鎖を有する界面活性剤でもよく、また不飽和単量体を重合させてなる高分子量のフッ素系界面活性剤であってもよい。他の成分の量は本発明の効果を損ねない範囲であれば、特に限定されない。

40 【0054】本発明のフォトレジスト組成物を製造する場合には、あらかじめ調製したフォトレジスト原液に本発明の特定の特定の含フッ素化合物を添加してもまた、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド系感光性化合物等の固型成分を有機溶媒に溶解する際に添加してもよい。また、IC製造においては、使用する材料は微量金属に代表される不純物を極力少なくするのが好ましく、フォトレジスト組成物についても純度の向上のために、それぞれの構成成分をそれぞれイオン交換法等により精製を行ってから混合してフォトレジスト組成物を製造して

50 も、また、それぞれの構成成分を混合してフォトレジス

ト液を製造してからイオン交換法等により精製を行ってもよい。また、本発明のフォトレジスト組成物を集積回路の製造に使用する場合には、サブミクロンのポアのフィルタにより濾過してから使用するのが好ましい。

【0055】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【例1～3（実施例）、例4（比較例）】フォトレジスト組成物の調製例

m-クレゾール/p-クレゾール/2, 5-キシレノール=5/4/1（モル比）およびホルムアルデヒド/アセトアルデヒド=8/2（モル比）より製造されたノボラック樹脂（分子量：3200）7.43gおよびm-クレゾールとアセトアルデヒドの縮合物（分子量：1000）の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸のエステル化物（エステル化率40%）4.17gを、乳酸エチル20gおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート8.6gの混合溶媒に溶解したものをフォトレジスト原液とした。このフォトレジスト原液に表1に示す含フッ素化合物を表2に記載の量添加した。これらをポアが0.2μmのテフロン製フィルタにて精製濾過し、フォトレジスト組成物とした。なお、表1中の含フッ素化合物（イ）～（ニ）は、下記化合物である。

【0056】

【化5】含フッ素化合物（イ）： $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_8H$ 、

含フッ素化合物（ロ）： $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5CH_3$ 、

含フッ素化合物（ハ）： $C_6F_{13}(CH_2)_2CH(CH_3)O(CH_2CH_2O)_5CH(CH_3)(CH_2)_2C_6F_{13}$ 、

比較化合物（ニ）：炭素数9のパーフルオロアルキル基を有するアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートとの共重合体。

【0057】

【表1】

例	含フッ素化合物	添加量 (ppm)
1 (実施例)	(イ)	80
2 (実施例)	(ロ)	80
3 (実施例)	(ハ)	80
4 (比較例)	(ニ)	250

【0058】【フォトレジスト組成物の評価例】例1～

4で得たフォトレジスト組成物を次のような項目について評価を行った。結果を表2にまとめて示す。

（1）塗布ムラの評価

それぞれのフォトレジスト組成物2mlを直径5インチのシリコンウエハに滴下し、スピンコート法により塗布した後、ホットプレート上にて70秒間加熱して溶媒を除去し、膜厚1.5μmのフォトレジスト塗布膜を形成した。この塗布膜の表面を光学顕微鏡によって観察し、筋状の塗布ムラの発生状態を調べた。

【0059】（2）消泡性

それぞれのフォトレジスト組成物20mlを50mlのサンプル管に入れこれらのサンプル管を20回激しく振り混ぜた。その後静置して、発生した泡が消えるまでの時間を計測した。それぞれのフォトレジスト組成物1.5mlを直径5インチのシリコンウエハに滴下し、スピンコート法により塗布した後、ホットプレート上にて70秒間加熱して溶媒を除去し、膜厚1.5μmのフォトレジスト塗布膜を形成した。この塗布膜を目視観察し塗れ残りの有無を調べた。

【0060】（3）解像力の評価

それぞれのフォトレジスト組成物2mlを直径5インチのシリコンウエハに滴下し、スピンコート法により塗布した後、80℃ホットプレート上にて70秒間加熱して溶媒を除去し、膜厚2.0μmのフォトレジスト塗布膜を形成した。このものを、（株）ニコン製i線ステッパ（NA. = 0.50）にて露光した後、110℃ホットプレート上にて70秒間加熱し、次に2.38%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に60秒間浸し、現像した。形成されたパターンの断面形状を電子顕微鏡により観察し、解像力（0.6μmの線幅/線間隔のパターンが1:1に仕上がる露光量にて、分離解像される線幅/線間隔パターンの最小パターンサイズ、単位：μm）を評価した。

【0061】（4）組成物の安定性の評価

それぞれのフォトレジスト組成物20mlを50mlのサンプル管に入れこれらのサンプル管を35℃の水浴中で24時間、振動させた。24時間後のサンプル管を1時間静置し、沈殿物の有無を目視で判断した。

【0062】（5）充填時間の比較

フォトレジスト組成物をフォトレジスト用容器に充填する際の時間を測定し、例4の組成物に対する時間（倍）を求めた。

【0063】

【表2】

	塗布ムラ	消泡性	解像力	安定性	充填速度
例1	なし	25分	0.4	沈殿無	0.7
例2	なし	20分	0.4	沈殿無	0.6
例3	なし	15分	0.35	沈殿無	0.5
例4	なし	120分以上	測定せず	沈殿有	1

【0064】

【発明の効果】本発明のフォトレジスト組成物は、スト
リエーションのような塗布ムラは発生せず、レジスト液
中に発生した泡がレジスト液による塗布膜の形成を阻害
することなく、さらに塗れ残りもない優れた組成物であ*

＊る。また、特定の含フッ素化合物は、それ自体が化学的
安定性に優れ、また、フォトレジスト原液中に含まれる
成分に悪影響を与えるおそれがない化合物であることか
ら、組成物の安定性にも寄与する優れた化合物である。

フロントページの続き

(72)発明者 高田 真季
東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭
硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AB16 BE01 CB17 CB29
CB52 CC03 CC04